

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-010742

(43)Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
G03F 7/028  
G03F 7/033

(21)Application number : 08-161645

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 21.06.1996

(72)Inventor : FUKUMURO IKU  
KUROKI TAKAAKI  
MATSUMOTO SHINJI

**(54) PHOTOPOLYMERIZABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL AND PHOTSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent a protective layer formed on a photosensitive layer from being peeled from the photosensitive layer by specifying the peeling strength of the protective layer after coating and drying against the photosensitive layer.

**SOLUTION:** This photopolymerizable photosensitive material gives  $\geq 3.5$ g/mm peeling strength of a protective layer after coating and drying against a photosensitive layer. The peeling strength can be obtd. by using an org. high mol.wt. polymer which is soluble with water or with a mixture solvent of water and water-miscible org. solvent, or by using various kinds of these polymers. As for a preferable means, an adhesion-imparting agent which is soluble with water or a mixture solvent of water and water-miscible org. solvent is added to the material. As for the org. high mol.wt. polymer, polyvinyl acetal or polyacrylic acid can be used which can have an effect as an adhesion-imparting agent, or a crosslinked branched compd. such as polyacrylate and sodium polyacrylate can be used as another adhesion-imparting agent.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 19.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-10742

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 1		G 0 3 F 7/11	5 0 1
7/00	5 0 3		7/00	5 0 3
7/004	5 0 3		7/004	5 0 3
	5 0 4			5 0 4
7/027	5 0 2		7/027	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-161645

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月21日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 福室 郁

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 黒木 孝彰

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 松本 晋治

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 光重合性感光材料及び感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 感光層上に設けられた保護層が感光層から剥離することを防止し、光重合性感光材料の製造時において、保護層塗布時に生ずる泡による塗布欠陥の発生及び残留気泡部分による酸素遮断性の低下を防止し、又長期保存時においても現像不良の発生を改善した光重合性感光材料の提供。自動搬送露光装置内でも、合い紙等を必要とせず優れた搬送性を有する光重合性感光材料を用いた感光性平版印刷版の提供。

【解決手段】 支持体上に、光重合性組成物を含む感光層及び該感光層上に水溶性高分子を含む保護層を順次塗布・乾燥して設けてなる光重合性感光材料において、塗布・乾燥後の保護層の同感光層に対する剥離力が3.5 g/mm以上であることを特徴とする光重合性感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、光重合性組成物を含む感光層及び該感光層上に水溶性高分子を含む保護層を順次塗布・乾燥して設けてなる光重合性感光材料において、塗布・乾燥後の保護層の同感光層に対する剥離力が3.5 g/mm以上であることを特徴とする光重合性感光材料。

【請求項2】 前記保護層が、接着性付与剤を含有してなることを特徴とする請求項1記載の光重合性感光材料。

【請求項3】 前記接着性付与剤が少なくとも1つの窒素原子を含有することを特徴とする請求項2記載の光重合性感光材料。

【請求項4】 支持体上に、1) 光重合開始剤、2) 350~1000 nmに吸収波長を有する増感色素及び3) 界面活性剤を含有する光重合性組成物を含む感光層及び該感光層上に水溶性高分子を含む保護層を順次塗布・乾燥して設けてなる光重合性感光材料において、塗布・乾燥前の保護層塗布液の液温25℃における前記感光層に対する接触角が65°以下であることを特徴とする光重合性感光材料。

【請求項5】 前記光重合性組成物に含有される界面活性剤が、フッ素系界面活性剤であることを特徴とする請求項4記載の光重合性感光材料。

【請求項6】 前記保護層塗布液の液温30℃における起泡度が45 cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求項4又は5記載の光重合性感光材料。

【請求項7】 支持体上に、光重合性組成物を含む感光層及び該感光層上に水溶性高分子を含む保護層を順次塗布・乾燥して設けてなる光重合性感光材料において、前記保護層が平均粒径1~70 μmのフィラーを含有してなることを特徴とする光重合性感光材料。

【請求項8】 砂目立て及び陽極酸化処理を行ったアルミニウム支持体上に請求項1乃至7の何れか1項に記載の感光層及び保護層を順次設けてなることを特徴とする感光性平版印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光重合性感光材料及びそれを用いた感光性平版印刷版に関し、詳しくはレーザー露光により重合可能な光重合性感光材料及びレーザー露光感度を有するダイレクト製版平版印刷版に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般的に光重合性感光材料では酸素による重合阻害を防止するために、感光層上に酸素遮断性を有する保護層を設けることが知られている。この保護層には、プラスチックフィルムをラミネートしたり、保護層溶液を塗布すること等により作製されるが、光重合感光層は疎水性であるため二層が混合しないように或いは

製造時のことを考慮して、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の水溶性高分子化合物の水溶液を感光層上に塗布する方法が一般的に用いられている。これら水溶性高分子は、酸素遮断性、塗布性及び現像液への溶解性に優れている。しかし光重合感光層は疎水性であり、しかも油性インクを用いた印刷版に使用される場合は、画像部にインク着肉性を施すために疎水性を高めるアクリル樹脂等の化合物を含有させることがある。又、感光層を均一な膜厚で塗布しかつ、画像部のインク着肉性を向上させるために、光重合性組成物中にフッ素系界面活性剤を添加させることが、従来特許及び技術として開示されている。又、光重合性感光材料は長期保存時に重合開始剤の分解、エチレン性不飽和結合の解裂等により未露光部が残膜として存在しやすく、特に印刷版に用いる際には非画線部の地汚れが生じやすいという問題を有しているが、このような問題に対して、光重合性組成物中にフッ素系界面活性剤を含有することにより、上記のような長期保存時の組成物変質が低減し、未露光部の残膜が低減されることも知られている。

【0003】 疎水性感光層、特に光重合性組成物中にフッ素系界面活性剤が含有されている場合には、水溶性高分子を有する保護層溶液が塗布時に弾きやすく、感光層上への塗布が製造上困難となり得るため、保護層溶液の疎水性感光層への塗布性を向上させるような界面活性剤を更に添加することも知られている。しかし、こういった界面活性剤は、全般的に保護層溶液を発泡させやすく、塗布時に泡による塗布欠陥が発生したり、気泡が生じたまま乾燥固化された部分の酸素遮断性が低下してしまい露光感度が低下してしまうといった問題がある。

又、光重合性感光材料の感光層が疎水性であることから、水溶性高分子を有する保護層が感光層から剥離しやすくなり、保護層が剥離した部分は酸素遮断性が無いため重合阻害を受け画像欠陥となってしまう。

【0004】 特にレーザー露光によるダイレクト製版印刷版においては、露光装置内での搬送中に保護層が剥離しやすい状況となっている。又、保護層を設けた光重合性感光材料は一般的には何枚かのシートを重ねた状態で、移動等扱われる。このとき、各シートブロッキングを防ぐために合い紙を間に挟むことが一般的である。

【0005】 ところがダイレクト製版印刷版の露光装置では、何十枚か重ねた光重合性感光材料を専用のカセットに合い紙のない状態でセットされ、ここからバキューム等で搬送される。光重合性感光材料毎の合い紙は廃材となってしまうため環境上好ましくなく使用する頻度は低下しており、水溶性高分子の保護層は水に可溶であるため特に高湿下においての保存では保護層の粘着性が増すことにより光重合性感光材料同士でブロッキングしてしまい、ダイレクト製版レーザー露光機での搬送時にダブルローディング等の搬送不良が生じてしまう。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は、レーザーで書込み可能な光重合性感光材料において、感光層上に設けられた保護層が感光層から剥離することを防止した光重合性感光材料を提供することにある。第2の目的は、光重合性感光材料の製造時において、感光層及びその上層に塗布される保護層の双方が均一に塗布され、保護層塗布時に生ずる泡による塗布欠陥の発生及び残留気泡部分による酸素遮断性の低下を防止し、又長期保存時においても現像不良の発生を改善した光重合性感光材料を提供することにある。第3の目的は、前記光重合性感光材料を用い、自動搬送露光装置内でも、合い紙等を必要とせず優れた搬送性を有する感光性平版印刷版を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0008】(1) 支持体上に、光重合性組成物を含む感光層及び該感光層上に水溶性高分子を含む保護層を順次塗布・乾燥して設けてなる光重合性感光材料において、塗布・乾燥後の保護層の同感光層に対する剥離力が3.5g/mm以上であることを特徴とする光重合性感光材料。

【0009】(2) 支持体上に、1) 光重合開始剤、2) 350~1000nmに吸収波長を有する増感色素及び3) 界面活性剤を含有する光重合性組成物を含む感光層及び該感光層上に水溶性高分子を含む保護層を順次塗布・乾燥して設けてなる光重合性感光材料において、塗布・乾燥前の保護層塗布液の液温25℃における前記感光層に対する接触角が65°以下であることを特徴とする光重合性感光材料。

【0010】(3) 支持体上に光重合性組成物を含む感光層及び該感光層上に水溶性高分子を含む保護層を順次塗布・乾燥して設けてなる光重合性感光材料において、前記保護層が平均粒径1~70μmのフィラーを含有してなることを特徴とする光重合性感光材料。

【0011】(4) 砂目立て及び陽極酸化処理を行ったアルミニウム支持体上に上記の何れか1つに記載の感光層及び保護層を順次設けてなることを特徴とする感光性平版印刷版。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0013】〔1〕保護層

本発明において感光層上に設けられる保護層は、例えば感光層上に保護層として使用可能な高分子化合物を溶剤に溶解した塗布液を支持体に塗布することにより設けられる。保護層に用いるものとしては、水又は水と水混和性有機溶剤との混合溶媒に可溶性水溶性高分子、詳しくは水溶性の有機高分子重合体であることが好ましく、このような有機高分子重合体の具体例としては、加水分解されたポリ酢酸ビニルやポリアクリル酸等、又ポリ(メ

タ) アクリル酸ナトリウム、ポリ(メタ)アクリル酸アミド、ポリ(メタ)アクリル酸エステル部分ケン化物等のポリ(メタ)アクリル酸誘導体、或いはメチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体、或いはポリビニルアルコール及びそれが上記のような溶剤可溶性であるために必要とされる未置換ビニルアルコール単位を含むポリビニルアルコールの部分エステル、エーテル及びアセタール、その他澱粉、アラビアゴム、ゼラチン、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体、サクロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミンポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸等が挙げられる。これらは単独で或いは混合して用いられるが、これらの化合物のうちポリビニルアルコールが好適に用いられる。

【0014】(請求項1に関する)本発明では保護層の感光層に対する剥離力が3.5g/mm以上であることが必要であり、上記の水又は水と水混和性有機溶剤との混合溶媒に可溶性有機高分子重合体、或いはそれらの種々の混合物によっても上記の剥離力を得ることができるが、好ましい手段としては保護層中に水又は水と水混和性有機溶剤との混合溶媒に可溶性接着性付与剤を添加する方法が挙げられる。上記の有機高分子重合体のうち、接着性付与剤として効用のあり得るものとしては、ポリビニルアセタール、ポリアクリル酸であり、又その他の接着性付与剤としてポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸ナトリウムの架橋分岐型化合物、イソブチレンと無水マレイン酸との共重合体、変性ポリエステル樹脂水分散物、飽和ポリエステル樹脂水分散物、変性ポリアミド及びポリビニルピロリドン等が挙げられ、これら化合物の具体的な製品としては、日本純薬(株)製ATシリーズ(AT-613等)、レオジックシリーズ(レオジック830L等)、クラレ(株)製イソバンシリーズ(イソバン110、104等)、高松油脂(株)製ベスレジンシリーズ(A-115S等)、ベスレジンシリーズ(ベスレジンA-810等)、東レ(株)製AQナイロンシリーズ(P-70等)、ISPジャパン(株)製Kシリーズ等が挙げられる。この内、接着性付与剤としては、特に窒素原子を含有する水溶性高分子であることが好ましく、更に好ましくはAQナイロンシリーズが挙げられる。

【0015】本発明において接着性付与剤とは、保護層に用いられる有機高分子重合体溶液中に添加されている状態で、該混合溶液を被着体(感光層)表面上に塗布・乾燥後、固化した混合溶液が被着体に対して凝集力を発現でき、被着体の界面との相互作用力が大きく、破壊に対して抵抗力を有するようになる化合物のことである。剥離力の測定方法としては一般的な方法が用いられる

が、本発明で好ましく用いられる測定方法としては引き剥し粘着力測定法が用いられ、特にJIS Z0237に規格された180度剥離粘着力測定法による測定が好ましい。

【0016】（請求項4に関する）本発明における保護層中には、塗布性を向上させる目的として、乾燥後の感光層に対する液温25℃、湿度55%における保護層塗布液の接触角が65°以下となる必要があり、特に炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物や種々の界面活性剤等の添加剤を添加することにより達成でき、そのうちフッ素系界面活性剤の添加が好ましい。保護層塗布液に用いられる具体的なフッ素系界面活性剤としては、水又は水と水混和有機溶剤との混合溶媒に可溶なフッ素系水溶性界面活性剤であることが好ましく、具体的な化合物としては、販売している製品で旭硝子（株）製サーフロンS-381、S-382、S-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141、S-145、住友3M（株）製フロラードFC-95、FC-98、FC-128、FC-134、FX-161、FC-170、FC-176、FC-430、バイエルジャパン（株）製FT-248、FT-448、FT-548、FT-624、FT-718、FT-738、大日本インキ（株）製メガファックシリーズF-110、F-116、F-120、F-142D、F-150、F-160、F-171、F-172、F-173、F-177、F-179、F-191及びF-812A等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。保護層中の炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物の含有量は好ましくは0.001～5重量%、より好ましくは0.01～3重量%以上である。又フッ素系界面活性剤の保護層への含有量は0.001～10重量%が好ましい。

【0017】保護層に用いられる界面活性剤の少なくとも1種は、液温30℃の状態における保護層塗布液の起泡度を45cm<sup>3</sup>以下にさせるよう添加されることが好ましく、このような保護層を得るために添加される界面活性剤としては、F-142D、F-812A及びS-111が好ましく用いられる。これら保護層には水又は水と水混和性有機溶剤との混合溶媒が使用され、即乾性向上或いは起泡度を下げることが目的として、水と水混和性有機溶剤との混合溶媒が好ましく用いられる。

【0018】水混和性有機溶剤としては、エタノール及びイソプロピルアルコール等のアルコール類が挙げられる。水混和性有機溶剤の全溶剤中の割合としては10～80重量%が好ましく、更に好ましくは10～40重量%である。起泡度の測定方法としては、JIS K3362に規定されているロスマイルス法、振とう法及び送気法等が用いられる。

【0019】本発明における保護層は、後述する1) 光重合開始剤、2) 350～1000nmに吸収波長を有

する増感色素及び3) 界面活性剤を少なくとも含有する光重合性組成物を含む感光層を組み合わせて用いる。このような構成により、レーザー露光を用いたダイレクト製版平版印刷版に非常に適した効果を奏する。

【0020】（請求項7に関する）本発明の保護層中には、高温環境下の保存での保護層の粘着性の増加による光重合性感光材料同志のブロッキングを防止し、塗布性を向上させる目的として、フィラーを含有させる必要がある。それらフィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂粒子を挙げることができる。この無機微粒子としてはシリカゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、タルク、クレイ、カオリン、酸性白土、活性白土及びアルミナ等を挙げることができ、有機樹脂粒子としてはフッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子及びシリコン樹脂粒子等の樹脂粒子が挙げられる。

#### 【0021】〔2〕感光層

本発明における感光層は、光重合性組成物を含む。該光重合性組成物は、公知の光重合性組成物であればその何れをも使用することができるが少なくとも、①下記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体及び②重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー又はオリゴマー又はプレポリマーを含有し、更に③光重合開始剤、④フェノール系、アミン系、イオウ系又はリン系の重合禁止剤、⑤有機過酸化物及び⑥オニウム塩を適宜含有してなる。

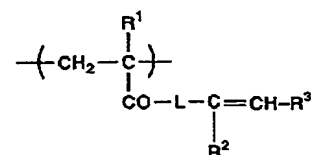
【0022】請求項4記載の光重合性感光材料を用いて感光性平版印刷版を作製する際には、少なくとも前記光重合性感光材料の感光層が、上記の①～③の他に、後述する、2) 350～1000nmに吸収波長を有する増感色素及び3) 界面活性剤を含有することが必要であり、該構成にすることで、特にレーザー露光を用いたダイレクト製版平版印刷版に非常に優れた効果を奏する。

【0023】最初に、①一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体（以下「本発明のビニル系高分子重合体」という）について説明する。

#### 【0024】

##### 〔化1〕

##### 一般式(1)



【0025】式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々水素原子又はメチル基を表し、R<sup>3</sup>は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、R<sup>2</sup>がメチル基のときR<sup>3</sup>は水素原子である。Lは2価の連結基を表す。

【0026】前記一般式(1)において、 $R^3$ が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基等炭素数7までのアルキル基が好ましく、 $R^3$ が表すアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等の炭素数10までのアリール基が好ましい。Lが表す2価の連結基としては、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}-R^4-\text{NHCOOCH}_2-$  ( $R^4$ はp-フェニレン基)、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-R^5-\text{COOCH}_2-$  ( $R^5$ はo-フェニレン基)等が挙げられる。本発明において、Lは $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ であることが好ましい。

【0027】上記ビニル系高分子重合体は、前記一般式(1)で示される単位を、好ましくは0.001~10重量%、より好ましくは0.001~5重量%含有する。上記一般式(1)で示される単位の含有量が0.001重量%より低い場合には、保存後の汚れ及び感度低下並びに耐刷性が劣化し易く、5重量%特に10重量%を越えると合成中ゲル化してしまい収率が悪く実用上支障のある場合がある。

【0028】又、カルボキシル基の含有量は、酸価で3~300が好ましく、より好ましくは10~200である。カルボキシル基の含有量が酸価で3より低い場合にはアルカリ現像液での現像が困難であり、酸価で200より多い場合には電気絶縁性が劣化する傾向がある。

【0029】上記ビニル系高分子重合体中へのカルボキシル基の導入は該重合体を合成する際に予めカルボキシル基を有するモノマー、例えば $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等又はこれらの誘導体を共重合性成分として加える方法を使用することができる。上記のような誘導体を使用する場合、一度無水物(無水マレイン酸等)で共重合させ、その後の片側のカルボン酸部分にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコールで無水物を加水分解して片側のカルボン酸部分に長鎖のアルキル基を付加することもできる。又、高分子重合体中の活性基、例えばヒ

ドロキシ基、アミノ基にジカルボン酸や酸無水物を高分子反応させる方法等により行なわれる。

【0030】前記一般式(1)で示される重合単位を含みかつ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を含む重合体の合成は、第一ステップとして $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を含有するビニル共重合体を公知の方法で合成した後、第二のステップとしてグリシジル基(エポキシ基)を含有する不飽和エチレン性化合物を添加して合成することができる。グリシジル基(エポキシ基)を含有する不飽和エチレン性化合物としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等を代表例として挙げられるがこれらに限定されるものでなく、グリシジル基(エポキシ基)を含有する不飽和エチレン性化合物であればよい。

【0031】又、本発明のビニル系高分子重合体に含まれる構成モノマーとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、エチルセロソルブ(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニル、ビニルフェノール、安息香酸ビニル、安息香酸アリル、エチルビニルケトン、メチルビニルエーテル等が挙げられる。この中でスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルフェノールが耐熱性を向上させるため、特に好ましい。

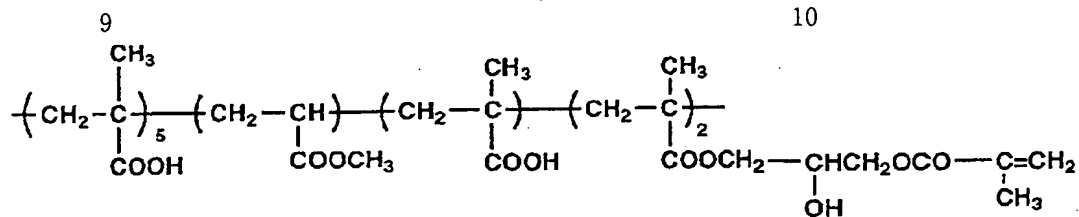
【0032】上記ビニル系高分子重合体の分子量は5000~100000が好ましく、より好ましくは7000~50000である。分子量が5000より小さいと塗膜形成能が低下し、又耐熱性が劣化する傾向にある。逆に100000より大きい場合には保存中にゲル化反応が起きやすく安定性が問題となる。

【0033】上記ビニル系高分子重合体の具体例としては、例えば下記のものが挙げられる。

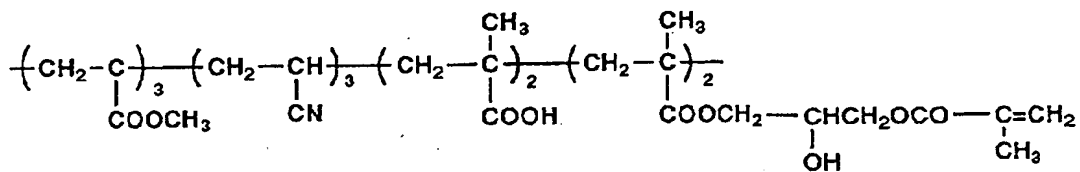
【0034】

【化2】

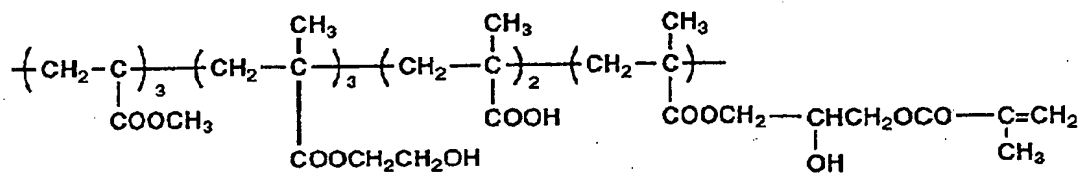
(1)



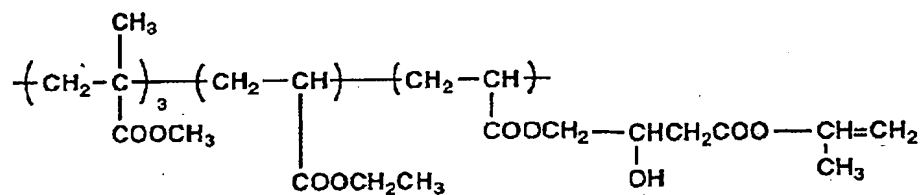
(2)



(3)



(4)

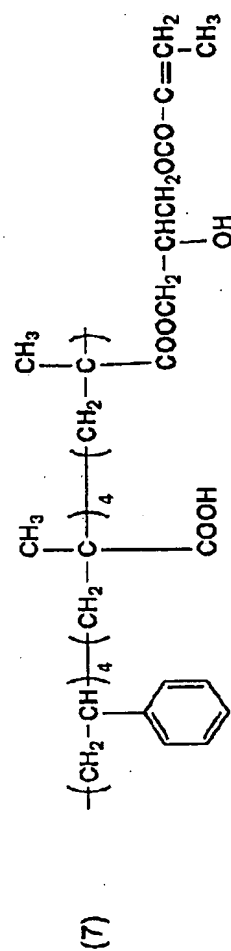
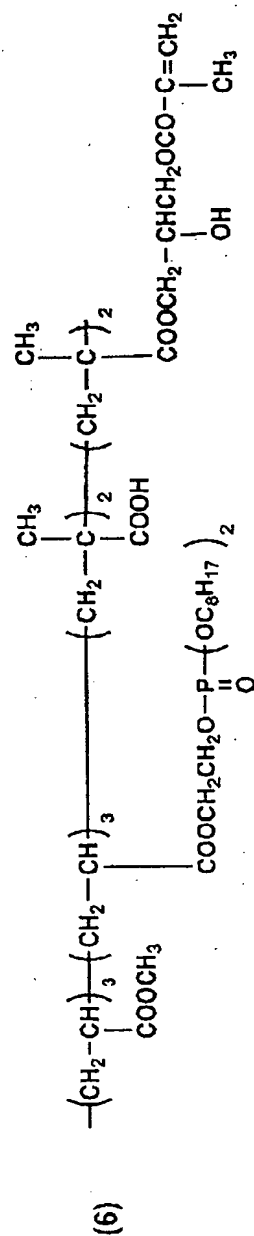
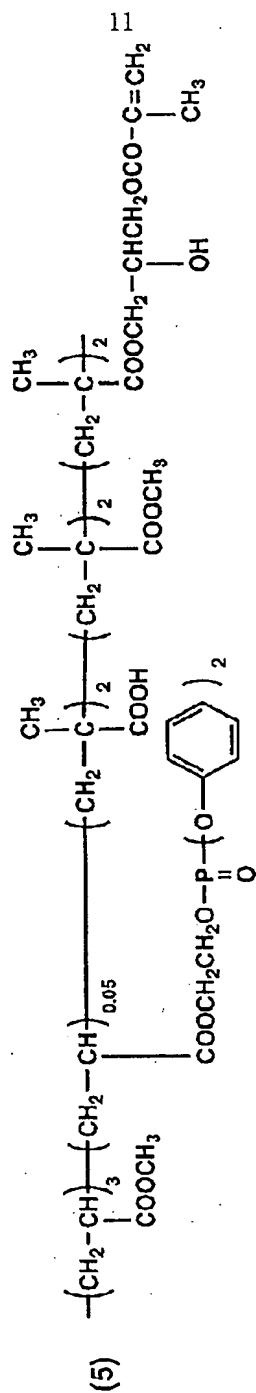


【0035】

【化3】

(7)

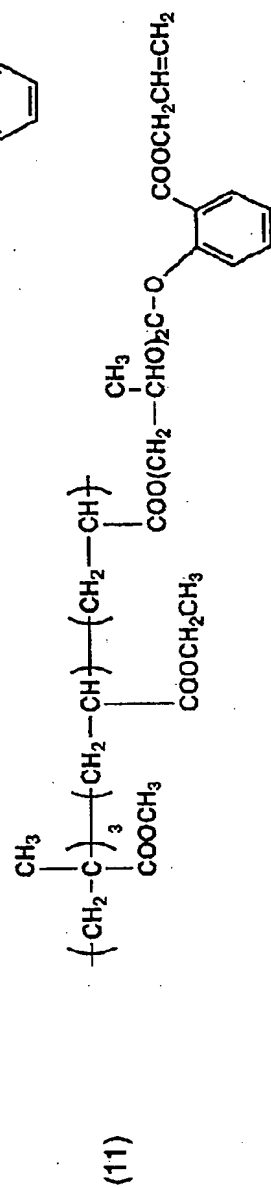
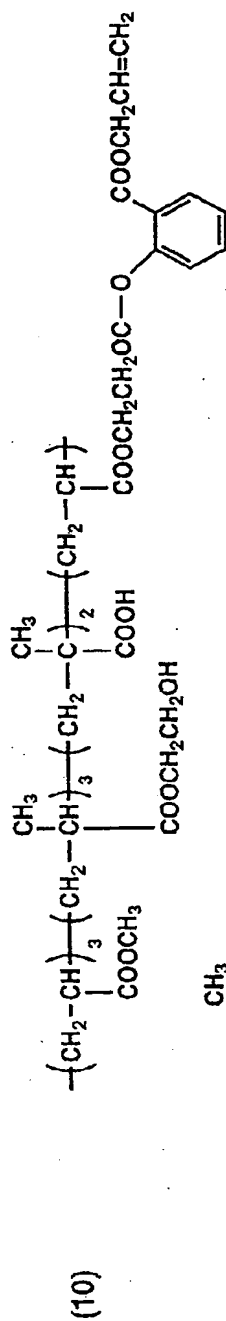
12

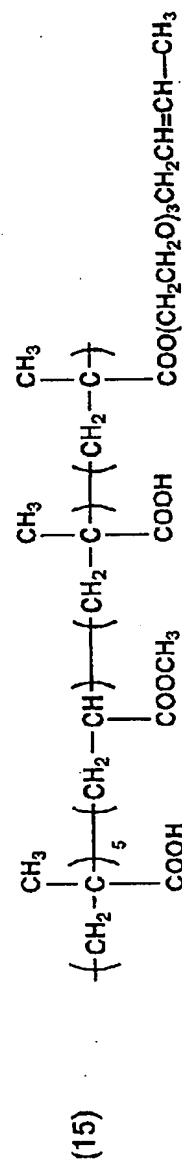
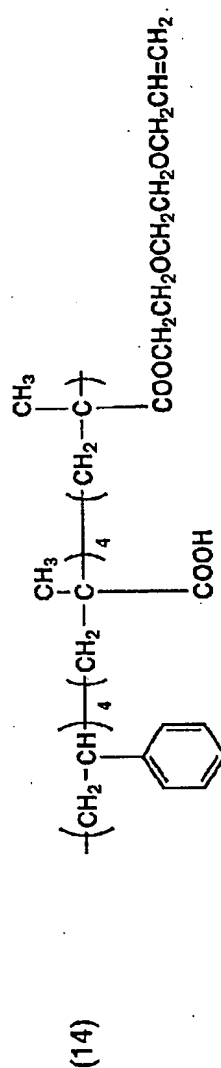
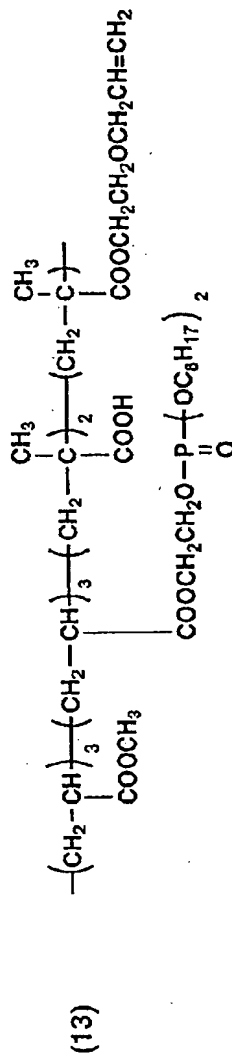
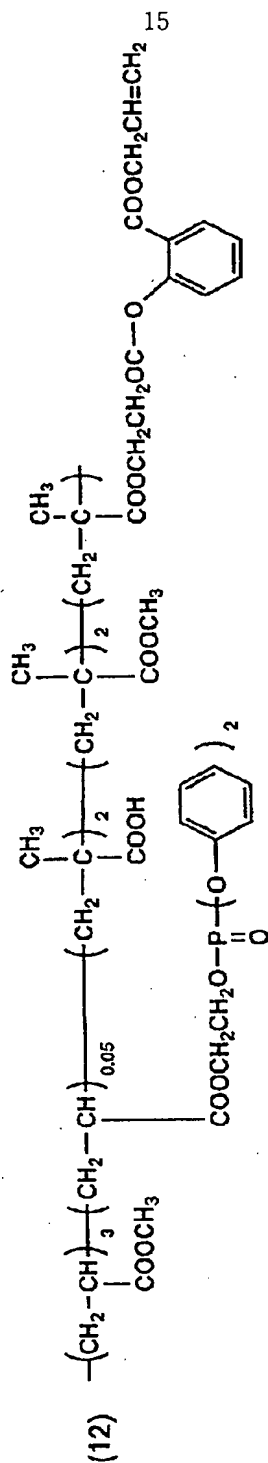


【0036】

40 【化4】







【0038】上記ビニル系高分子重合体の光重合性組成物中への含有量は感光層固形分で1.0～40.0重量%の範囲が好ましく、より好ましくは3.0～30.0重量%の範囲である。

【0039】②重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー又はオリゴマーとしては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマーであればどのようなものでもよく、公知の化合物が特に制

限はなく使用することができる。具体的化合物としては、例えばホスファゼン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、1,3-ジオキサンアルコールのε-

カプロラクトン付加物のアクリレート、1, 3-ジオキソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばアルキレングリコール変性アクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサジエンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートのε-カプロラクトン付加物、1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのε-カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシビバリンアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。中でも、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル化合物が特に好適に使用できる。これらの化合物のうち1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0040】その他に、付加重合もしくは架橋可能な化合物として、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与した、所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。これらはプレポリマーだけ1種又は2種以上を混合して用いてもよいし、上述のモノマー類と混合して用いても良

い。プレポリマーとして、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸、安息香酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA、エピクロロヒドリン、(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック、エピクロロヒドリン、(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール、アジピン酸、トリレンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール、トリレンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタルメタクリレート、キシレンジイソシアネート、1, 2-ポリブタジエングリコール、トリレンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、トリレンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアクリレート、例えば、イソシアヌールエチレノキサイド変性ジアクリレート及び同トリアクリレート、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン、ジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等が挙げられる。

【0041】感光層における上記モノマー、オリゴマー又はプレポリマーの含有量は、光重合性組成物の5~80重量%が好ましく、10~70重量%が更に好ましい。

【0042】③光重合開始剤としては、トリハロメチル基に置換されたs-トリアジン化合物(例えば2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン及び特開平2-306247号記載の化合物等)、鉄アレーン錯体(例えば(η<sup>6</sup>-イソプロピルベンゼン)(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート等)、オニウム塩(例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ

アンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジブチルフェナシルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジブチル(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス

(4-チオメトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルセレニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルテルロニウムヘキサフルオロアンチモネート、米国特許4,258,128号、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (ジャーナル・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミカル・エディション) 17, 977 (1979)、同18, 2677 (1980)、同18, 2697 (1980)、Advance in Polym. Sci. (アドバンス・イン・ポリマー・サイエンス), 62, 1 (1984) 記載の化合物等)、アリールジアゾニウム塩、ジアゾケトン、o-ニトロベンジルエステル、スルホン酸エステル、シラノール-アルミニウム錯体、特開平4-367865号記載のハロゲン置換されたアルコキシ基含有芳香族化合物、特開平4-367864号記載のハロゲン置換されたアルキル基を有する芳香族化合物等が挙げられる。

【0043】⑤有機過酸化物は分子中に酸素-酸素混合結合を1個以上有する有機過氧化物であるが、その具体例としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、アセチルパーオキサイド、プロピオニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、アセチルシクロヘキサンスルホニルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、p-メタンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ

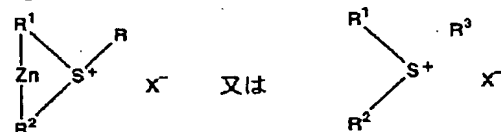
(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-3等のジアルキルパーオキサイド類、1,1-ビス-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ-2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘキサノ等のアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシジイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート類、コハク酸パーオキサイドに代表される水溶性パーオキサイド類が挙げられる。

【0044】⑥オニウム塩としてはスルホニウム塩又はヨードニウム塩が好ましい。スルホニウム塩及びヨードニウム塩から選ばれるオニウム塩の量は感光性組成物の0.001~10重量%の範囲が好ましい。

【0045】スルホニウム塩としては下記式で表される芳香族スルホニウム塩が挙げられる。

【0046】

【化6】

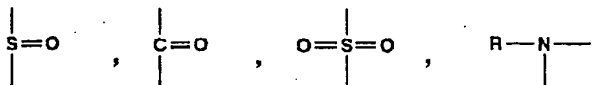


【0047】上記式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なっていてよいが、このような基のうち少なくとも1個は芳香族基である。このような基は、炭素原子数4~20の芳香族環基(例えば、それぞれ置換又は未置換のフェニル基、ナフチル基、チエニル基及びフラニル基)から選択されうる。芳香族基は、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン等のような基及び炭素原子数1~20のアルキル基で置換されていてよい。

オニウム塩の説明において使用する用語「アルキル基」は、置換アルキル基（例えばハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アリール基のような置換基を有するアルキル基）を包含するものとする。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ芳香族基であるのが好ましい。Zは酸素、硫黄、

【0048】

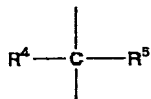
【化7】



【0049】〔式中、Rはアリール基（炭素原子数6～20：例えばフェニル基）又はアシル基（炭素原子数2～20：アセチル基、ベンゾイル基等）を表す〕、炭素-炭素結合又は

【0050】

【化8】



【0051】〔式中R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は水素、炭素原子数1～4個のアルキル基及び炭素原子数2～4個のアルケニル基から成る群から選択される〕から成る群から選択され、nは0又は1であり、X<sup>-</sup>は任意の陰イオンである。

【0052】該陰イオンの個々の性質は、スルホニウム陽イオンを増感する目的には限定的ではないが、多くの用途には、芳香族スルホニウム化合物が、Xがテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルゼネート、ヘキサフルオロアンチモネート及びヒドロキシペンタフルオロアンチモネートから選択されている錯塩の形で存在するのが好ましい（例えば、エポキシ樹脂又はエポキシ樹脂とポリオールのようなカチオン重合性物質の光開始のために）。

【0053】芳香族スルホニウム塩は公知であり、当業界に認められている。トリアリール置換スルホニウム化合物は、例えば、ウイーガンド（C. H. Wiegand）等著、「シンセシス・アンド・リアクションズ・オブ・トリアリールスルホニウム・ハライズ（Synthesis and Reactions of Triarylsulfonium Halides）」、J. Org. Chem.、33巻2671～75頁（1968年）に記載されている操作によって製造されうる。アルキル置換基を有する芳香族スルホニウム塩は、オクーボ（K. Okhubo）等著、J. Org. Chem.、36巻3149～55頁（1971年）に記載されている操作によって製造することができる。トリアリール置換スルホニウム化合物を製造する好ましい方法は、米国特許第2,807,648号に記載されており、該化合物からスルホニウム錯塩を製造することができる。

スルホニウム塩は、対応する単純な塩、例えば重硫酸塩又はハロゲン化物塩から、金属若しくはアンモニウム塩又は所望の錯陰イオンの酸のメタセシスによって製造することができる。

【0054】スルホニウム錯塩は、少なくとも1個、好ましくは3個の芳香族基で置換されている。代表的基は、炭素原子数4～20の芳香族基であり、フェニル基、チエニル基及びフラニル基から選択される。これらの芳香族基は、場合により1個以上の融合ベンゾ環（例えばナフチル基等；ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基；ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基；等）有していてもよい。このような芳香族基は、必要に応じ、1個以上の下記の基又は錯塩を使用する個々の組成物中に存在する他の成分と本質的に対応しない他の原子又は基によって置換されていてもよい。このような原子又は基として次のような基が挙げられる：ハロゲン、ニトロ基、アリール基、エステル基（例えばメトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基のようなアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基並びにアセトキシ基及びプロピオニルオキシ基のようなアシルオキシ基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）、アリール基（例えばフェニル基）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基）、アルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基等）、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基）、ヒドロカルビルチオ基（例えばp-フェニルチオ基、メチルチオ基等）、パーフルオロアルキル基（例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基等）及びパーフルオロアルキルスルホニル基（例えばトリフルオロメチルスルホニル基、パーフルオロブチルスルホニル基等）等。

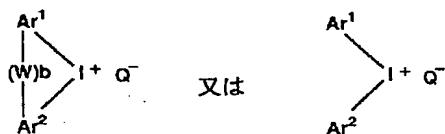
【0055】適当な芳香族スルホニウム錯塩光重合開始剤は、例えばトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルナフチルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネート、トリトリルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、アニシルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリ（4-フェノキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ（4-エトキシフェニル）メチルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネート、4-アセチルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-チオメトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホ

スフェート、ジ(メトキシスルホニルフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(ニトロフェニル)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(カルボメトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトアミドフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフルオルメチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、p-(フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、10-メチルフェノキサチニウムヘキサフルオロホスフェート、5-メチルチアントレニウムヘキサフルオロホスフェート、10-フェニル-9,9-ジメチルチオキサントニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

【0056】ヨードニウム塩としては下記式で表される芳香族ヨードニウム塩が挙げられる。

【0057】

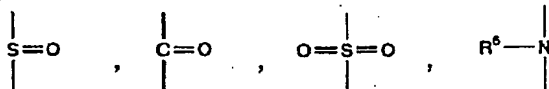
【化9】



【0058】上記式中 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ は各々炭素原子数4~20の芳香族基であり、好ましくはフェニル基、ナフチル基、チエニル基、フラニル基及びピラゾリル基から選択され、Wは-O-、-S-

【0059】

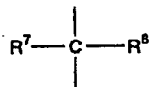
【化10】



【0060】〔式中、 $\text{R}^6$ は炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数2~20のアシル基(例えばそれぞれ置換又は未置換のフェニル基、アシル基、ベンゾイル基等、2種のスルホニウム光重合開始剤について先に記載したもの)、炭素-炭素結合又は

【0061】

【化11】



【0062】〔式中、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は各々水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基及び炭素原子数2~4のアルケニル基から選択される〕から選択され、bは0又は1であり、 $\text{Q}^-$ は任意の陰イオン( $\text{X}^-$ について先に記載したものと同一)、好ましくはテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルゼネート、ヘキサフルオロアンチモネートから選択されたハ

ロゲン含有錯塩イオンである。

【0063】有用なヨードニウム塩には、例えばジフェニルヨードニウムヨージド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-クロロフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-トリフルオロメチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアゼネート、ジトリルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムクロリド、(4-メチルフェニル)フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(2,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、2,2'-ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

【0064】④フェノール系重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ピロガロール、p-メトキシフェノール、カテコール、 $\beta$ -ナフトール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等、アミン系重合禁止剤としては、ナフチルアミン等、イオウ系重合禁止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリル $\beta$ ,  $\beta'$ -チオジブチレート、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ジラウリルサルファイド等、リン系重合禁止剤としてはトリフェニルフォスファイト、トリオクタデシルフォスファイト、トリデシルフォスファイトトリラウリルトリチオフォスファイト等を挙げることができ、本発明の場合、好ましくはヒンダードフェノール系の重合禁止剤が好ましく、例えば2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-(1-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート等を挙げることができる。更に他の重合禁止剤として「酸化防止剤ハンドブック、大成社、猿渡健市著」、特開昭59-71341号、特開平2-273643号、特開平1-168643号等に記載されているものも使用できる。

【0065】重合禁止剤は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.01~5重量部程度添加される。

【0066】光重合性組成物にはバインダーとして公知のバインダーを併用することができる。併用できる高分

子重合体として、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリビニルクロライド及びそのコポリマー、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられる。

【0067】これらの中で好ましい高分子重合体は、下記(1)～(17)に記載のモノマーの混合物を共重合して得られた共重合高分子重合体である。

【0068】上記モノマー混合物には、上記モノマーと共重合し得る他のモノマーを混合してもよい。又、高分子重合体は、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等によって修飾したものであってもよい。

【0069】(1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0070】(2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、*N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0071】(3) アミノスルホン基を有するモノマー、例えば、*m*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*p*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*m*-アミノスルホンフェニルアクリレート、*p*-アミノスルホンフェニルアクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等。

【0072】(4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えば、*N*-(*p*-トルエンスルホン)アクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホン)メタクリルアミド等。

(5)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等。

【0073】(6) 置換又は無置換のアルキルアクリレート、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アク

リル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-クロロエチル、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等。

【0074】(7) 置換又は無置換のアルキルメタクリレート、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-クロロエチル、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等。

【0075】(8) アクリルアミドもしくはメタクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*-ヘキシルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ニトロフェニルアクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0076】(9) フッ化アルキル基を含有するモノマー、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、*N*-ブチル-*N*-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0077】(10) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

【0078】(11) ビニルエステル類、例えば、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0079】(12) スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0080】(13) ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0081】(14) オレフィン類、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等。

【0082】(15) *N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0083】(16) シアノ基を有するモノマー、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、*o*-シアノスチレン、*m*-シアノスチレン、*p*-シアノスチレン等。

【0084】(17) アミノ基を有するモノマー、例えば、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-イソプロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。

【0085】上記共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された重量平均分子量が1万~20万であるものが好ましいが、重量平均分子量はこの範囲に限定されるものではない。

【0086】上記高分子重合体には、必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等、他の任意の高分子重合体を併用してもよい。

【0087】又、その他、赤松清監修、「新・感光性樹脂の実際技術」、(シーエムシー、1987年)や「10188の化学商品」657~767頁(化学工業日報社、1988年)記載の業界公知の有機高分子重合体が挙げられる。

【0088】光重合性組成物中におけるこれら高分子重合体の含有量は、20~80重量%の範囲が好ましく、30~70重量%の範囲が更に好ましい。

【0089】光重合性組成物には色素を含有させることができる。該色素は、露光による可視画像(露光可視画像)と現像後の可視画像を得ることを目的として使用される。

【0090】これら色素としては、フリーラジカル又は酸と反応して色調を変化するのが好ましく使用できる。ここに「色調が変化する」とは、無色から有色へ、有色から無色或いは異なる有色へ、色調の変化のいずれをも包含する。好ましい色素は酸と塩を形成して色調を変化するものである。

【0091】有色から無色へ或いは異なる有色の色調へ変化する色素の例としては、例えば、ピクトリアピュアブルーBOH〔保土ヶ谷化学社製〕、オイルブルー#603〔オリエント化学工業社製〕、パテントピュアブルー〔住友三国化学社製〕、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ベシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4-*p*-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、シア

ノー*p*-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系又はアントラキノン系の色素が挙げられる。

【0092】一方、無色から有色に変化する色素の例としては、例えば、ロイコ色素及び、例えば、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、*o*-クロロアニリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、*p*, *p'*-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1, 2-ジアニリノエチレン、*p*, *p'*; *p''*-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、*p*, *p'*-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、*p*, *p'*, *p''*-トリアミノ-*o*-メチルトリフェニルメタン、*p*, *p'*-ビス-ジメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、*p*, *p'*, *p''*-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級又は第2級アリールアミン系色素が挙げられる。

【0093】光重合性組成物に添加する色素は、該光重合性組成物を単に着色するだけの色素であってもよい。このような目的で使用する色素としては有機系の顔料、例えばフタロシアニン顔料、銅フタロシアニンレーキ青色顔料、ジオキサジン顔料、スレン系顔料、塩基性染料レーキ顔料を挙げることができるが、好ましくは、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料である。これらの顔料を用いる場合、系内に均一に分散させるために、分散剤、例えばイブシロンカプロラクトン、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ポリウレタン樹脂、ビニール樹脂、不飽和ポリエステル等(最新、顔料分散技術〔株式会社技術情報協会記載〕)と併用することが好ましい。

【0094】これらの色素及び顔料のうち、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、フタロシアニン系が好ましい。

【0095】上記色素は、感光性組成物の全固形分中に通常0.5~10重量%含有させ、好ましくは約1~7.5重量%含有させる。又、上記色素の他に特願平7-108045号記載の色素を使用することも可能である。

【0096】光重合性組成物には下記(1)~(7)の添加剤を含有させることができる。

【0097】(1) カップリング剤  
シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、特開平2-4258号、特開平4-161957号記載のカップリング剤。カップリング剤は全固形分に対し1~20重量%添加される。

【0098】(2) 熱重合禁止剤  
熱重合防止剤としては、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく用いられる。例えば、ハイドロキノ



ピロガロール、p-メトキシフェノール、カテコール、 $\beta$ -ナフトール、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.01~5重量部程度添加される。

#### 【0099】(3) 酸素クエンチャー

酸素クエンチャーとしてはN, N-ジアルキルアニリン誘導体が好ましく、例えば米国特許4, 772, 541号の第11カラム58行目から第12カラム35行目に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0100】(4) 可塑剤

可塑剤としては、フタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他飽和或いは不飽和カルボン酸エステル類、クエン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸エポキシ類、正リン酸エステル、亜燐酸エステル類、グリコールエステル類等が挙げられる。

#### 【0101】(5) 酸化防止剤

酸化防止剤としては、クロマン系化合物、クラマン系化合物、フェノール系化合物、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物、硫黄系化合物、リン系化合物等が挙げられ、特開昭59-182785号、同60-130735号、同61-159644号、特開平1-127387号、「11290の化学商品」化学工業日報社、p862~868等に記載の化合物、及び写真その他の画像記録材料に耐久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることができる。

#### 【0102】(6) フィラー

フィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂粒子を挙げることができる。この無機微粒子としてはシリカゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、タルク、クレー、カオリン、酸性白土、活性白土、アルミナ等を挙げることができ、有機微粒子としてはフッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、シリコン樹脂粒子等の樹脂粒子が挙げられる。

#### 【0103】(7) 界面活性剤

界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤及び導電性微粒子等のほか「11290の化学商品」化学工業日報社、p875~876等に記載の化合物等が挙げられる。好ましく用いられる界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤である。更に好ましくは末端の炭素原子が十分にフッ素化されているフルオロ脂肪族基を有するアクリレート又はメタクリレートの共重合体、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルアミノスルホン酸塩、パー

フルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基/親水性基又は親油性基又は親水性基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基/親油性基含有ウレタン、パーフルオロアルキルりん酸エステル、パーフルオロアルキルテトラエチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物等が用いられ、具体的な化合物としては、販売している製品で旭硝子(株)製サーフロンシリーズ、住友3M(株)製フロラードFC-95、FC-98、FC-128、FC-134、FX-161、FC-170、FC-176、FC-430、FC-431、バイエルジャパン(株)製FT-248、FT-448、FT-548、FT-624、FT-718、FT-738及び大日本インキ(株)製メガファックシリーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0104】又、光重合性組成物は、種々の増感剤(増感色素)と組み合わせた組成物とすることによって、紫外から近赤外領域にかけての光に対する活性を高め、極めて高感度な重合性組成物とすることが可能である。本発明でいう増感剤の具体例としては、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、スチリル誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、テトラフェニルボルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾボルフィリン誘導体、テトラピラジノボルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザボルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロボルフィラジン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体等が挙げられ、その他更に具体的には大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三郎ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の色素及び増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、その他、紫外が近赤外域にかけての光に対して吸収を示す色素や増感剤が挙げられ、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。このうち350

～1000nmに吸収波長を有するものが特に好ましい。

【0105】光重合性組成物には重合促進剤や連鎖移動触媒を添加できる。その具体例としては、例えば、N-フェニルグリシン、トリエタノールアミン、N,N-ジエチルアニリン等のアミン類、米国特許第4,414,312号や特開昭64-13144号記載のチオール類、特開平2-291561号記載のジスルフィド類、米国特許第3,558,322号や特開昭64-17048号記載のチオン類、特開平2-291560号記載のo-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類が挙げられる。本発明の光重合性組成物は更に目的に応じて、染料、有機及び無機顔料、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、着色剤、増量剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、防カビ剤、帯電防止剤、磁性体やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用しても良い。

【0106】光重合性組成物には、上記の他に、更に種々の添加剤を添加することができる。

【0107】例えば、塗布性を改良するためのアルキルエーテル類（例えば、エチルセルロース、メチルセルロース）、フッ素系界面活性剤類やノニオン系界面活性剤（例えば、プルロニックL-64（旭電化（株）製））、塗膜の柔軟性、耐摩耗性を付与するための可塑剤（例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー）、画像部の感脂性を向上させるための感脂化剤（例えば、特開昭55-527号記載のスチレン-無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物、特開昭50-125806号記載の長鎖アルキル基含有ノボラック樹脂）、安定剤（例えば、リン酸、亜リン酸、有機酸（クエン酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、酒石酸等））、現像促進剤（例えば、高級アルコール、酸無水化物等）等が挙げられる。これらの添加剤の添加量はその使用対象目的によって異なるが、一般に光重合性組成物の全固形分に対して、0.01～30重量%である。

### 【0108】〔3〕感光性平版印刷版

本発明の感光性平版印刷版は、適当な溶媒、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、乳酸メチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル等のエステル類；トルエン、キシレン、モノクロベンゼン等の芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水

素類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；エタノール、プロパノール、プロピレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド；ジメチルホルムアミド；テトロヒドロフラン；N-メチルピロリドン；ジメチルイミダゾリジノン及びこれらの混合溶媒を用い、上記の光重合性組成物の塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥し、感光層を形成することにより得ることができる。

【0109】塗布液における光重合性組成物の濃度は1～50重量%の範囲とすることが望ましい。

【0110】光重合性組成物は、ガラス板やアルミニウム板、その他の金属板、ポリエチレンテレフタレート等のポリマーフィルムに塗布して使用することが可能である。

【0111】塗布には、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等を用いることができる。

【0112】この場合、光重合性組成物の塗布量は、乾燥重量で、概ね0.2～10g/m<sup>2</sup>程度とすればよい。

【0113】光重合性組成物は重合反応に際して、これら重合開始剤及びラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物に対して不活性な溶媒中で紫外線や可視光、近赤外線等の光エネルギー及び/又は加熱やサーマルヘッド等による熱エネルギーの付与により重合し、目的とする重合物を得ることが可能である。

【0114】光重合性組成物は、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、アルゴンイオンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、ヘリウムネオンレーザ、クリプトンイオンレーザ、各種半導体レーザ、YAGレーザ、発行ダイオード、CRT光源、プラズマ光源等の各種光源や光エネルギー及び/又は加熱やサーマルヘッド等による熱エネルギーの付与により目的とする重合物や硬化物を得ることができる。

【0115】従って、バインダーその他とともに支持体上に塗布して各種インキ、各種刷版材料、フォトレジスト、電子写真、ダイレクト刷版材料、ホログラム材料等の感光材料やマイクロカプセル等の各種記録媒体、更には接着剤、粘着剤、粘接着剤、封止剤及び各種塗料に応用することが可能である。

【0116】本発明の感光性平版印刷版の感光層は、①本発明のビニル系高分子重合体即ち前記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、②重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー又はオリゴマー及び③光重合開

始剤を少なくとも含有する光重合性組成物を有する。

【0117】前記感光性平版印刷版において、感光層が含有するビニル系高分子重合体における一般式(1)で示される単位の含有量は0.001~5重量%の範囲が好ましい。又、該感光層は、光重合性組成物が含有する光重合開始剤及び/又は重合禁止剤、場合によっては有機過酸化物或いはオニウム塩を含有することができる。

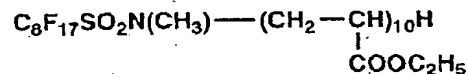
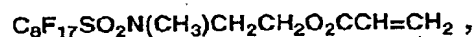
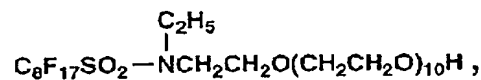
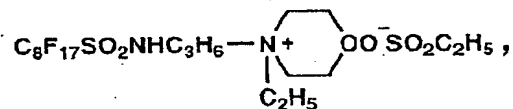
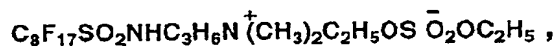
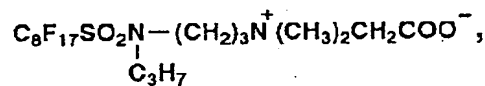
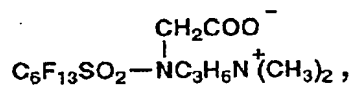
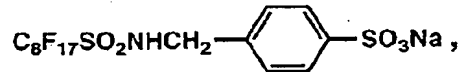
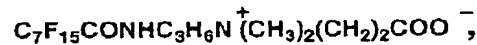
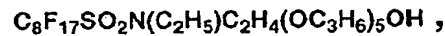
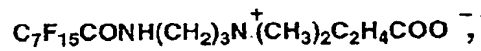
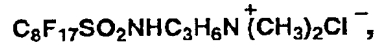
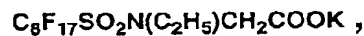
【0118】請求項4記載の光重合性感光材料を用いて感光性平版印刷版を作製する際には、少なくとも前記光重合性感光材料の感光層が、光重合開始剤、350~1000nmに吸収波長を有する増感色素及び界面活性剤を含有することが必要であり、該構成にすることで、特にレーザー露光を用いたダイレクト製版平版印刷版に非常に優れた効果を奏する。

【0119】本発明の感光性平版印刷版の感光層にはフッ素系界面活性剤を0.001~5重量%含有させることが経時による非画像部の汚れ発生防止の点から好ましい。

【0120】フッ素系界面活性剤としては例えば次のような化合物が挙げられる。

【0121】

【化12】



- 40 【0122】フッ素系界面活性剤としては市販品を用いることもでき、例えばサーフロン「S-38」、「S-382」、「SC-101」、「SC-102」、「SC-103」、「SC-104」(いずれも旭硝子(株)製)、フロラード「FC-430」、「FC-431」、「FC-173」(いずれもフロロケミカル住友スリーエム製)、エフトップ「EF352」、「EF301」、「EF303」(いずれも新秋田化成(株)製)、シュベゴフルアー「8035」、「8036」(いずれもシュベグマン社製)、「BM100」
- 50 0」、「BM1100」(いずれもビーエム・ヒミー社

製)、メガファック「F-171」、「F-177」(いずれも大日本インキ化学(株)製)、等を挙げることができる。本発明におけるフッ素系界面活性剤のフッ素含有割合は、0.05~2%、好ましくは0.1~1%である。又、保護層への添加量は0.001~10%が好ましい。

【0123】上記のフッ素系界面活性剤は、1種又は2種以上を併用することができ、又その他の界面活性剤と併用することもできる。

【0124】本発明の感光性平版印刷版の感光層の上に前述の保護層を設ける手段としては、塗布による方法、貼り合わせによる方法等が挙げられる。

【0125】上記のようにして得られた本発明の感光性平版印刷版は、まず活性光線により画像露光される。ここで活性光線としては、上記光重合性組成物に含まれる光重合開始剤が感光するものであればどのようなものでも用いることができ、例えば水銀灯、キセノン灯、レーザー等が挙げられる。

【0126】光重合性組成物を感光性平版印刷版の感性層として適用する場合、支持体として該感性層側の表面粗さ(Ra)で0.4~0.8の範囲及び/又は(Rz)で3.0~6.0の範囲であるアルミニウム支持体を用いることが好ましい。表面粗さ(Ra)で0.4より低いと保存後の汚れは減少するが、感度及び耐刷性が低下し、逆に0.8を越えると感度及び耐刷性は向上するが、保存後の汚れが低下する傾向にある。又、(Rz)で3.0より低いと保存後の汚れが減少するが、感度及び耐刷性が低下し、逆に、6.0を越えると感度及び耐刷性は向上するが、保存後の汚れが低下する傾向にある。

【0127】本発明の感光性平版印刷版の支持体に使用されるアルミニウム板には、純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金として種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0128】本発明において、アルミニウム板は、粗面化するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。

【0129】脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の

酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。

【0130】用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径0.2~0.8mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径10~100 $\mu$ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10~100 $\mu$ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に、粒径10~100 $\mu$ mの研磨剤粒子を、100~200 $\mu$ mの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

【0131】上記の機械的粗面化法で粗面化した後、機械的粗面化法で用いられ、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5~5g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0132】アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0133】用いられる電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は、電気化学的粗面化法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭48-28123号、英国特許第896,563号、特開昭53-67507号に記載されている方法を用いることができる。

【0134】電気化学粗面化法は、一般には、1~50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、印加する電圧を10~30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、10~200A/dm<sup>2</sup>の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、50~150A/dm<sup>2</sup>の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、100~5000c/dm<sup>2</sup>の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とする

ためには、 $100\sim2000\text{ c/dm}^2$ 、更には $200\sim1000\text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化を行う温度は、 $10\sim50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $15\sim45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0135】電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、 $1\sim50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、印加する電圧を $10\sim30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10\sim200\text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $20\sim100\text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100\sim5000\text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $100\sim2000\text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化を行う温度は、 $10\sim50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $15\sim45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0136】電解液における硝酸濃度は $0.1\sim5$ 重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸等を加えることができる。

【0137】電解液として塩酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、 $1\sim50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、印加する電圧を $2\sim30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10\sim200\text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $50\sim150\text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100\sim5000\text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $100\sim2000\text{ c/dm}^2$ 、更には $200\sim1000\text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化を行う温度は、 $10\sim50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $15\sim45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0138】電解液における塩酸濃度は $0.1\sim5$ 重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸等を加えることができる。

【0139】上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸として

は、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5\sim5\text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0140】アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0141】機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又、機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。機械的粗面化処理法又は電気化学的粗面化法における処理条件は、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするように選択される。該選択は、簡単な実験によって行うことができる。

【0142】粗面化処理の次には、陽極酸化処理が行われる。

【0143】本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。

【0144】本発明において、陽極酸化処理には、硫酸及び/又は燐酸等を $10\sim50\%$ の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度 $1\sim10\text{ A/dm}^2$ で電解する方法が好ましく用いられるが、他に、米国特許第1,412,768号に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号に記載されている燐酸を用いて電解する方法等を用いることができる。

【0145】陽極酸化処理された支持体は、必要に応じて封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0146】支持体は更に、親水性層を設けることが好ましい。親水性層の形成には、米国特許第3,181,461号に記載のアルカリ金属珪酸塩、米国特許第1,860,426号に記載の親水性セルロース、特開昭60-149491号、特開昭63-165183号に記載のアミノ酸及びその塩、特開昭60-232998号に記載の水酸基を有するアミン類及びその塩、特開昭62-19494号に記載の燐酸塩、特開昭59-101651号に記載のスルホ基を有するモノマー単位を含む高分子化合物等を用いることができる。

【0147】その他、特開昭59-192250号、特開平6-3810号及び特開平7-159983号等に記載のシラン系化合物での下引き後処理などで親水性層を形成しても良い。

【0148】更に、感光性平版印刷版を重ねたときの感

光層への擦れ傷を防ぐために、又、現像時、現像液中へのアルミニウム成分の溶出を防ぐために、特開昭50-151136号、特開昭57-63293号、特開昭60-73538号、特開昭61-67863号、特開平6-35174号等に記載されている、支持体裏面に保護層を設ける処理を行うことができる。

【0149】本発明の感光性平版印刷版は、アルミニウム板に粗面化処理及び陽極酸化処理を施し、アルミニウム板表面の形態を前記特定のものとした上に、上記の光重合性組成物を溶媒に溶解した塗布液を塗設し、光重合性組成物の層を設けることにより得ることができる。

【0150】光重合性組成物を溶解する際に使用し得る溶媒として、例えば、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、アセチルアセトン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0151】光重合性組成物を支持体表面に塗布する際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、スプレー塗布、エアースプレー塗布、静電エアースプレー塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等の方法が用いられる。この際塗布量は用途により異なるが、例えば、固形分として0.05~5.0g/m<sup>2</sup>の塗布量が好ましい。

【0152】本発明の感光性平版印刷版の処理には、従来の常法が適用される。すなわち、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光し、次いで、水性現像液で現像処理することにより、原画に対してネガのレリーフ像を得ることができる。露光に好適な活性光の光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ストロボ、レーザー光等が挙げられるが、本発明の光重合性組成物は、アルゴンイオンレーザー等の可視光レーザーに対して十分な感度を有し

ており、アルゴンイオンレーザー等の可視光レーザーを用い、デジタル化された情報に基づいて走査露光するのに好ましく用いられる。

【0153】発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光をすることが可能である。この場合はマスク材料を使用せず、直接書き込みを行うことができる。

【0154】レーザーの場合には、光をビーム状に絞り、画像データに応じた走査露光が可能であるため、マスク材料を使用せず、直接書き込みを行うのに適している。又レーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。

【0155】本発明で用いられるレーザー光源は、可視光領域に発振波長を有するものであれば一般によく知られている、YAGレーザー及びYAGレーザーの第2次高調波、ガラスレーザー等の固体レーザー、He-Neレーザー、CO<sub>2</sub>レーザー、Arイオンレーザー、Krイオンレーザー、He-Cdレーザー等の気体レーザー、その他の放電励起分子レーザー、エキシマーレーザー、化学レーザー、色素レーザー、半導体レーザー、等を使用することができる。その中でも、YAGレーザーの第2次高調波、He-Neレーザー、半導体レーザー、Arイオンレーザーが好ましい。

【0156】半導体レーザーの中では、光学効率を大幅に低下させることなく焦点において1/e<sup>2</sup>直径数μm~数十μmに絞り込み易いものとして、いわゆるシングルモードレーザーダイオードを用いることが好ましい。

【0157】レーザー以外の光源としては発光ダイオード(LED)が挙げられる。複数の発光素子を集積したアレイとして使用しやすいものは、LED及び半導体レーザーである。

【0158】光源の波長として400~550nm前後のものが求められるときは、半導体レーザー又はYAGレーザーと非線形光学効果を有する素子を組み合わせ、半波長に変換することも可能である。

【0159】レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラム内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより、円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとFθレンズ等を組み合わせてレーザー光の主

走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。円筒外面走査の場合、ドラムの回転速度を上げることにより走査速度を上げることは容易であるが、回転速度の上昇は記録材料に帯電を生じ易く、これによって埃が吸い寄せられ画像欠陥が発生する。

【0160】複数の発行素子を同時に使用する、いわゆるマルチチャンネル露光の場合、円筒外面走査が最も適している。

【0161】本発明の感光性平版印刷版材料の現像処理に用いられる現像液は公知のいずれのものであっても良いが、特定の有機溶媒と、アルカリ剤と、水とを必須成分として含有した液を用いることが好ましい。ここに特定の有機溶媒とは、現像液中に含有させたとき上述の光重合性組成物層の非露光部（非画線部）を溶解又は膨潤することができ、しかも通常（20℃）において水に対する溶解度が10重量%以下の有機溶媒をいう。このような有機溶媒としては上記のような特性を有するものでありさえすればよく、以下のもののみに限定されるものではないが、これらを例示するならば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レプリン酸ブチル等のカルボン酸エステル、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等のアルコール類、キシレン等のアルキル置換芳香族炭化水素、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などがある。これらの有機溶媒は一種以上用いてもよい。これらの有機溶媒の中では、エチレングリコールモノフェニルエーテルとベンジルアルコールが特に有効である。又これら有機溶媒の現像液における含有量は、概ね0.001~20重量%であり、特に0.01~10重量%のとき好ましい結果を得る。

【0162】他方、現像液中に含有されるアルカリ剤としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム又はアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンア

ミン、エチレンジアミン等が挙げられる。

【0163】好ましいのはケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンである。アルカリ剤は単独で用いてもよいし、2種以上混合してもよい。

【0164】これらアルカリ剤の現像液中における含有量は通常0.05~8重量%で、好ましくは0.5~6重量%である。

【0165】又、保存安定性、耐刷性等をより以上に高めるためには、必要に応じて水溶性亜硫酸塩を現像液中に含有させることが好ましい。このような水溶性亜硫酸塩としては、亜硫酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩が好ましく、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸マグネシウム等がある。これらの亜硫酸塩の現像液組成における含有量は通常0.05~4重量%で、好ましくは0.1~1重量%である。

【0166】又、上述の特定の有機溶媒の水への溶解を助けるために一定の可溶化剤を含有させることもできる。このような可溶化剤としては、用いる特定の有機溶媒より水易溶性、低分子アルコール、ケトン類を用いるのがよい。又、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等も用いることができる。このようなアルコール、ケトン類としては例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシブタノール、エトキシブタノール、4-メトキシメチルブタノール、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましい。又、界面活性剤としては例えばイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、n-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N-ペンタデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等が好ましい。これらアルコール、ケトン類等の可溶化剤の使用量について特に制限はないが、一般に現像液全体に対し約30重量%以下とすることが好ましい。

【0167】本発明の感光性平版印刷版材料は、画像露光した後、上述の現像液に接触させたり、あるいは更にこすったりすれば、約10~40℃にて10~60秒後には、感光層の露光部に悪影響を及ぼすことなく、非画線部の光重合性組成物が完全に除去されることになる。

【0168】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。以下、特に断りのない限り「部」は「重量部」を表す。

【0169】実施例1（請求項1~3に関する。）

（バインダーの合成）窒素気流下の三口フラスコにメタアクリル酸メチル70部、アクリロニトリル8部、メ

タアクリル酸エチル10部、エタノール500部、 $\alpha$ ,  
 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ窒素気流  
 中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、トリ  
 エチルアンモニウムクロライド3部、グリシジルメタ  
 クリレート1部を加え、3時間反応させ目的の化合物を  
 得た。

【0170】(支持体の作製)厚さ0.24mmのアル  
 ミニウム板(材質1050、調質H16)を65℃に保  
 たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間脱  
 脂処理を行なった後水洗した。この脱脂したアルミニウ  
 ム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間  
 浸漬して中和した後水洗した。次いで、このアルミニウ  
 ム板を0.3重量%の硝酸水溶液において、温度25  
 ℃、電流密度100A/dm<sup>2</sup>の条件で交流電流により

(感光層塗布液1)

アクリル系共重合体(合成バインダー)

分子量Mw=5万

3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-

(ジブチルアミノ)クマリン

7-ジエチルアミノ-3-

(ナフト[1,2-d]チアゾリル)クマリン

3,3',4,4'-テトラキス

(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン

トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート

フタロシアニン顔料(MHI454;御国色素製)

2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-

ヒドロキシ-5-メチルベンジル)

-4-メチルフェニルアクリレート

フッ素系界面活性剤(FC-431;住友スリーエム(株)製) 1.0部

シクロペンタノン/MEK=1/4で固形分8%になる  
 ように調液した。

【0173】以下の組成の保護層塗布液を上記感光性層  
 上に2.0μmとなるようにアプリケーターで塗布し、

(保護層塗布液1)

ポリビニルアルコール(日本合成化学(株)製 GL-05) 89.1部

接着性付与剤(表1参照) 9.9部

界面活性剤(表1参照) 1部

水 900部

このようにして得られた感光性平版印刷版1~4につい  
 て、保護層側が光源側になるようにドラムに巻き付け、  
 ドラムを回転しながら、30mWアルゴンイオンレーザ  
 ーを露光した。露光後10数分後に以下の組成の現像液

(現像液)

A珪酸カリ(SiO<sub>2</sub>;26%,K<sub>2</sub>O;13.5)

水酸化カリウム(50%水溶液)

プロピレングリコール

トリエタノールアミン

ベレックスNBL

(花王:t-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム)

60秒間電解粗面化を行なった後、60℃に保たれた5  
 %水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処  
 理を行なった。デスマット処理を行なった粗面化アルミ  
 ニウム板を15%硫酸溶液中で、温度25℃、電流密度  
 10Amp/dm<sup>2</sup>、電圧15Vの条件で1分間陽極酸  
 化処理を行ない、更に3%珪酸ソーダ、温度90℃で封  
 孔処理を行なって支持体を作製した。

【0171】(光重合性感光材料(感光性平版印刷版  
 用)の作製)上記砂目支持体上に以下に示す光重合性組  
 成物の塗布液(以下、感光層塗布液)をワイヤーバーを  
 用いて、乾燥膜厚2.0μmとなるように塗布し、遮光  
 下で80℃/2分熱処理して感光層を形成した。

【0172】

35.0部

2.0部

2.0部

4.0部

40.0部

10.0部

1.0部

0.5部

遮光下で80℃/3分熱乾燥、処理して感光性平版印刷  
 版1~4を得た。

【0174】

中に25℃、45秒浸漬して未露光部の感光層を溶出し  
 たものを、水洗後乾燥して画像を作製した。現像液の温  
 度は30℃に保った。

【0175】

200部

170部

130部

60部

180部



45

エマルゲン147 (花王：ノニオン性界面活性剤)  
 亜硫酸カリウム  
 p-terブチル安息香酸  
 EDTA  
 グルコン酸  
 水

46

1部  
 170部  
 33部  
 3部  
 60部  
 3000部

(評価)

一剥離力ー

得られた感光性平版印刷版(24mm×10mm)に粘  
 着テープ(ニチバン(株)製セロテープ)を密着し3時  
 間放置したものについて、引き剥がし装置(不動工業  
 (株)RHEOMETER NRM-2002J)を用  
 いて、引張り速度300mm/minで連続的に引き剥  
 がしたときの荷重を測定した。

【0176】一搬送性評価ー

レーザー露光装置(大日本スクリーン製造(株)製PI  
 -R1080)に、得られた感光性平版印刷版(10  
 30mm×810mm)を材料間の合い紙を抜いて20  
 枚セットし、一連の搬送及び露光作業を行わせた。

【0177】結果を以下の表1に示す。

【0178】

【表1】

感光性平版 印刷版	感光層 塗布液	保護層塗布液			剥離力 g/mm	搬送性 欠損、傷	備考
		種	種	界面活性剤	接着性付与剤		
1	1	1	メガファックF-142D	AQナイロンP-70	8.3	無し	本発明
2	1	1	メガファックF-142D	イソバン110	5.4	無し	本発明
3	1	1	メガファックF-142D	レोजック830L	4.0	無し	本発明
4	1	1	メガファックF-142D	—	2.5	欠損部 多数有り	比較例

【0179】メガファックスF-142D：大日本イン  
 キ(株)製

AQナイロンP-70：東レ(株)製

イソバン110：クラレ(株)製

レोजック830L：日本純薬(株)製

表1から明らかなように、本発明の感光性平版印刷版1  
 ~3は、感光層に対する保護層の剥離力が3.5g/m  
 m以上であるため、保護層の欠損及び傷が無いなど搬送  
 性に非常に優れていることが分かる。しかし、感光性平

(保護層塗布液2)

上記ポリビニルアルコール

接着性付与剤(表2参照)

界面活性剤(表2参照)

水

イソプロピルアルコール

89.1部

9.9部

1部

700部

200部

実施例1で得られた感光性平版印刷版1の保護層塗布液  
 の界面活性剤及び感光層塗布液を表2のように変更した  
 以外は実施例1と同様にして感光性平版印刷版8~10

版印刷版4は剥離力が3.5g/mmに満たないため保  
 護層に多数の欠損部が見られるなど実用に耐えないこと  
 が分かる。

【0180】実施例2(請求項4~6)

実施例1で得られた感光性平版印刷版1の感光層上に、  
 保護層塗布液を表2のように変更して塗布した以外は実  
 施例1と同様にして感光性平版印刷版4~7を得た。  
 尚、用いた保護層塗布液2の組成を以下に示す。

【0181】

を作製した。尚、用いた感光層塗布液2の組成を以下に  
 示す。

【0182】

(感光層塗布液2)

アクリル系共重合体(合成バインダー)

分子量Mw=5万

3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-

(ジブチルアミノ)クマリン

7-ジエチルアミノ-3-

(ナフト[1,2-d]チアゾリル)クマリン

3,3',4,4'-テトラキス

35.0部

2.0部

2.0部

4.0部

47

(t-ブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン

トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート

フタロシアニン顔料 (MHI 454; 御国色素製)

2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-  
ヒドロキシ-5-メチルベンジル)

-4-メチルフェニルアクリレート

界面活性剤 (TO-106; 日光ケミカル (株) 製)

シクロペンタノン/MEK=1/4で固形分8%になる  
ように調液した。【0183】実施例1で得られた感光性平版印刷版1~  
3及び実施例2で得られた感光性平版印刷版4~10に  
ついて、実施例1と同様に処理を行って画像を作製し、  
以下の評価を行った。

【0184】(評価)

-接触角-

協和接触角計CA-D (協和科学 (株) 製) を用いて、  
感光層表面に対する保護層塗布液 (液温25度) の接触  
角を測定した。

【0185】-起泡度-

振とう法を用いた起泡度測定方法として、写真ゼラチン  
試験法 (バギイ法) を用いた。150ml容量のメスシ  
リンダーに保護層塗布液 (液温30度) を50ml入  
れ、液温30℃にした後、振幅300mm、振動数14  
5回/分の起泡度試験機を用いて、1分間振とうさせ  
る。振とう後、水平な台の上に放置し、振動停止から5  
分後の泡の容量を読み取った。

【0186】-地汚れ-

明室プリンター (大日本スクリーン (株) 製 P-62  
7-HA) を用い、Ugraプレートコントロールウェ  
ッジPCW82 (ミカ電子 (株) 製) による画像を連続  
諧調ウェッジが4段となるような露光量で露光した後、  
実施例1で用いた現像液中に25℃、45秒浸漬して未  
露光部の感光層を溶出したものを水洗後乾燥して平版印  
刷版を作製した。これを印刷機 (ハイデルGTO) でコ  
ート紙、印刷インキ (東洋インキ製造 (株) 製: ハイプ  
ラスM紅) 及び湿し水 (コニカ (株) 製: SEU-3  
2.5%水溶液) を用いて印刷処理を行い、印刷初期段  
階 (3000枚程度の時点) での印刷物の非画像部の汚

48

40.0部

10.0部

1.0部

0.5部

1.0部

れを以下の基準により評価した。

10 【0187】

○・・・非画像部が全く汚れない

△・・・非画像部の一部が汚れる

×・・・非画像部の全面が汚れる。

【0188】-ガム除去性-

明室プリンター (大日本スクリーン (株) 製 P-62  
7-HA) を用い、Ugraプレートコントロールウェ  
ッジPCW82 (ミカ電子 (株) 製) による画像を連続  
諧調ウェッジが4段となるような露光量で露光した後、  
実施例1で用いた現像液中に25℃、45秒浸漬して未  
露光部の感光層を溶出したものを水洗後乾燥した後、平  
版印刷版用ガム液 (コニカ (株) 製: SGW-3 水で  
2倍希釈液) をスポンジで均一に盛り平版印刷版を作製  
した。この後、地汚れ評価と同様の印刷処理を行い印刷  
物画像部において、インキ着肉不良が完全に無くなるま  
での損紙を数量を計算した。

【0189】-保護層塗布性-

感光性平版印刷版の感光層上に各保護層塗布液をワイヤ  
ーバーにて塗布し、そのまま室温にて放置した際の塗布  
状態を目視にて以下の基準で評価した。

30 【0190】

○・・・塗布液のはじき、泡故障もなく表面が固化して  
いる△・・・塗布液のはじきはないが、泡による塗布欠陥が  
生じて固化×・・・塗布液が感光層上ではじいてしまい、ムラ状に  
なって固化。

【0191】結果を以下の表2に示す。

【0192】

【表2】

感光性平版 印刷版	感光層 塗布液	保護層塗布液		起泡度 cm <sup>3</sup>	接触角度	地汚れ	保護層 塗布性	ガム 除去性	備考
		種	種						
1	1	1	メガファックF-142D	AQナイロンP-70	3.8	5.9	○	○	10枚 本発明
2	1	1	メガファックF-142D	イソバン110	4.0	5.8	○	○	10枚 本発明
3	1	1	メガファックF-142D	レオジック830L	4.1	6.0	○	○	5枚 本発明
4	1	1	メガファックF-812A	AQナイロンP-70	4.0	5.7	○	○	10枚 本発明
5	1	1	サーフロンS-111	AQナイロンP-70	4.3	6.1	○	○	10枚 本発明
6	1	2	メガファックF-142D	AQナイロンP-70	1.0	5.5	○	○	10枚 本発明
7	1	2	サーフロンS-111	AQナイロンP-70	3.6	5.7	○	○	10枚 本発明
8	1	1	F-120	AQナイロンP-70	5.6	6.0	○	△	5枚 本発明
9	2	1	メガファックF-142D	AQナイロンP-70	4.0	5.7	△	○	5枚 本発明
10	1	1	FT-248	AQナイロンP-70	5.3	6.8	△	×	15枚 比較例

【0193】メガファックF-812A：大日本インキ（株）製

サーフロンS-111：旭ガラス（株）製

FT-248：バイエル（株）製

F-120：大日本インキ（株）製

表2から明らかなように、液温25度における保護層塗布液の感光層表面に対する接触角が65度以下である本発明の感光性平版印刷版1～8は、非画像部の汚れが全くなく、又インキ着肉不良が完全に無くなるまでの損紙の数量が少なく抑えられ、しかも塗布液のはじき及び泡故障の発生が無いなど、地汚れ、ガム除去性及び保護層塗布性が非常に優れていることが分かる。更に保護層塗布液の液温30度における起泡度が45cm<sup>3</sup>以下、かつフッ素系界面活性剤を用いたものは塗布欠陥及び地汚（保護層塗布液3）

上記ポリビニルアルコール

接着性付与剤（表3参照）

界面活性剤（表3参照）

フィラー（表3参照）

水

（評価）

ローディング性及び擦傷性一

感光性平版印刷版（1030mm×810mm）に含い紙を挟まない状態で50枚重ねたものを水平にして24時間放置した後、重ねた該印刷版の中心から20枚抜き取り、レーザー露光装置PI-R1080（大日本スクリーン製造（株）製）にセットし、一連の搬送及び露光作業を行った。露光作業中のローディングトラブルの有無及び露光作業後の該印刷版の表面の擦傷について目視評価した。

【0196】保護層塗布液に使用されたフィラーについて以下に示す。

【0197】・フィラー1

スチレン-アクリル酸-ブチルアクリレート（仕込みモ

れを生ずることなく、より一層の効果を奏している。一方、感光性平版印刷版8及び9は何れも接触角が65度以下であるものの、感光性平版印刷版8は起泡度が大きいので多少塗布性に問題が生じ、又感光性平版印刷版9はフッ素系界面活性剤を用いなかったために多少の地汚れを発生したが、結果は概ね良好である。しかしながら感光性平版印刷版10は、塗布性、地汚れ及びガム除去性に問題が生じており、実用に耐えないことが分かる。

【0194】実施例3（請求項7に関する）

実施例1で得られた感光性平版印刷版1の感光層上に以下の組成の保護層塗布液を2.0μmとなるようにアプリケーターで塗布し、遮光下で80℃/3分熱乾燥、処理して感光性平版印刷版11～14を得た。

【0195】

89.1部

9.9部

1部

5部

900部

ル比45：30：20）共重合体を超音速ジェット粉碎機で粉碎し、分級器を使用して分級することにより得られた数平均粒径（直径）が15μmのフィラー。

【0198】・フィラー2

メチルアクリレート-エチルアクリレート-アクリル酸ソーダ（仕込みモル比63：25：12）共重合体を超音速ジェット粉碎機で粉碎し、分級器を使用して分級することにより得られた数平均粒径（直径）が15μmのフィラー。

【0199】・珪酸充填剤サイロイド：グレース社製  
結果を以下の表3に示す。

【0200】

【表3】

感光性 平版印刷版	感光層 塗布液	保護層塗布液				ローディング性	擦傷性	備考
		種	種	フィラー	界面活性剤	接着性付与剤		
11	1	3	1	メガファックF-142D	AQナイロンP-70	スムーズ	無傷	本発明
12	1	3	2	メガファックF-142D	AQナイロンP-70	スムーズ	無傷	本発明
13	1	3	珪酸充填剤 サイロイド	メガファックF-142D	AQナイロンP-70	スムーズ	無傷	本発明
14	1	3	—	メガファックF-142D	—	ダブルローディング 2/20枚発生 有り	擦傷	比較例

【0201】表3から明らかなように、平均粒径15 $\mu$ mのフィラーを含有する保護層塗布液を塗布した感光性平版印刷版11～13は、レーザー露光装置にスムーズにローディングされ、又同時に感光層表面に傷もないなど、合い紙を必要とせず優れた搬送性を有し、かつ優れた耐擦傷性を奏することが分かる。一方、上記フィラーを有しない保護層塗布液を塗布した感光性平版印刷版14は、ダブルローディングが20枚中2枚生じ、又全般

的に感光層表面に無数の擦傷が確認されるなど実用に耐えないことが分かる。

#### 【0202】

【発明の効果】本発明の光重合性感光材料は、保護層の欠損及び傷が無いなど搬送性に非常に優れ、又地汚れ及びガム除去性が顕著に優れている。更に、レーザー露光装置等にセットした際にも合い紙を必要とせず優れた搬送性を有し、かつ優れた耐擦傷性を奏している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

G03F 7/028  
7/033

識別記号

庁内整理番号

FI

G03F 7/028  
7/033

技術表示箇所

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-220766

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
G03F 7/00  
G03F 7/004

(21)Application number : 07-028382

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 16.02.1995

(72)Inventor : HATTORI RYOJI  
KOJIMA YASUO  
SASA NOBUMASA  
NAKAI HIDEYUKI

## (54) PHOTSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a planographic printing plate excellent in ink depositing property and to provide such a photosensitive planographic printing plate that can be developed with a water-alkali liquid and shows no deterioration in qualities (such as reduction of sensitivity or failures) when the plate is stored at high humidity.

CONSTITUTION: This photosensitive planographic printing plate has a photosensitive layer formed by applying a photopolymerizable photosensitive compsn. and a protective layer formed on the photosensitive layer. The protective layer contains the following component (A) or (B). Otherwise is photosensitive planographic printing plate has a protective layer containing the following (A) or (B) formed on a photosensitive layer. This photosensitive layer is formed by applying a photopolymerizable photosensitive compsn. containing a latex (a latex containing a polymer having quaternary nitrogen atoms in the side chains as the dispersoid) which can be dispersed in an org. solvent. (A) A compd. having long-chain alkyl groups of  $\geq 3$  carbon number (e.g.  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ). (B) Fluorine-based surfactant.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office